

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-36305

(P2000-36305A)

(43)公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|--------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/62 | | H 0 1 M 4/62 | B 5 H 0 0 3 |
| 4/14 | | 4/14 | Q 5 H 0 1 6 |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

| | | | |
|----------|-----------------------|----------|---|
| (21)出願番号 | 特願平10-203084 | (71)出願人 | 000001203 新神戸電機株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 |
| (22)出願日 | 平成10年7月17日(1998.7.17) | (72)発明者 | 原 賢二 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 新神戸電機株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 100073450 弁理士 松本 英俊 (外1名) |
| | | Fターム(参考) | 5H003 AA02 BA03 BB11 BB14 BD04 5H016 AA03 BB06 EE08 HH01 |

(54)【発明の名称】 鉛蓄電池用極板

(57)【要約】

【課題】 鉛蓄電池の放電容量を高めて、しかも電池の寿命を延ばせる鉛蓄電池用極板を得る。

【解決手段】 鉛粉に対して0.01~0.8重量%のスルホン化ポリスチレン樹脂からなる補強用短繊維を水に分散した液に鉛粉を加えて混練する。これに希硫酸を加えてさらに混練して活物質ペーストを作成する。活物質ペーストを集電体に充填した後、熟成、乾燥、化成を行って極板を作る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペースト式活物質層内に補強用短繊維が含まれている鉛蓄電池用極板において、前記補強用短繊維は、スルホン化ポリスチレン樹脂により形成されていることを特徴とする鉛蓄電池用極板。

【請求項2】 鉛粉を主原料として含むペースト式活物質層内に補強用短繊維が含まれている鉛蓄電池用正極板において、前記補強用短繊維は、スルホン化ポリスチレン樹脂により形成されていることを特徴とする鉛蓄電池用正極板。

【請求項3】 前記補強用短繊維の含有量は、前記鉛粉に対して0.05～0.5重量%であることを特徴とする請求項2に記載の鉛蓄電池用正極板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉛蓄電池用極板に関するものであり、特に活物質ペーストを用いて活物質層を形成する鉛蓄電池用極板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ペースト式活物質層を有する鉛蓄電池用極板は、金属鉛を含む酸化鉛からなる鉛粉と希硫酸と水とを混練した活物質ペーストを格子体等からなる集電体に充填した後に、熱成、乾燥の工程を経て完成する。この種の極板では、活物質の強度を高めるために活物質ペーストに耐酸性を有する長さ1～10mmのガラス、ポリプロピレン樹脂またはポリエチレンテレフタレート樹脂からなる補強用短繊維を添加している。また、特開平6-140043号公報にはカーボンウィスカーからなる導電性繊維を補強用短繊維として用いる技術が示されている。また、特開平6-103978号公報には、カーボンからなる導電物質をコーティングしたポリエステル繊維を補強用短繊維として用いる技術が示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ガラス、ポリプロピレン樹脂またはポリエチレンテレフタレート樹脂からなる繊維を活物質ペーストに添加した場合、これらの繊維を活物質ペースト中に十分に分散させることには限界があった。そのため、活物質の強度を高めて、電池の寿命を十分に延ばすことができなかった。また、これらの繊維は、導電性を有していないので、活物質層内の導電性を高めることができず、電池の容量を十分に高めることができなかった。

【0004】これに対して、カーボンウィスカーまたはカーボンをコーティングしたポリエステル繊維は、導電性を有するものの活物質ペースト中に十分に分散させるには限界があった。また、活物質を補強する強度は弱い。そのため、活物質の強度を高めて、電池の寿命を十分に延ばすことができなかった。

【0005】本発明の目的は、鉛蓄電池の放電容量を高

めて、しかも電池の寿命を延ばせる鉛蓄電池用極板及び鉛蓄電池用正極板を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、活物質ペースト中の水分量を少なくしても活物質ペーストの集電体への充填性を高めることができる鉛蓄電池用極板及び鉛蓄電池用正極板を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、ペースト式活物質層内に補強用短繊維が含まれている鉛蓄電池用極板を対象にして、補強用短繊維をスルホン化ポリスチレン樹脂により形成する。なお、ここでいう、ペースト式活物質層とは、活物質ペーストを用いて形成した活物質層である。スルホン化ポリスチレン樹脂からなる繊維は、表面部にスルホン基を有しているので水及び希硫酸に対するぬれ性が高い。そのため、補強用短繊維をスルホン化ポリスチレン樹脂により形成すると、補強用短繊維を活物質ペースト中へ十分に分散させることができる。そのため、活物質の強度を高めて、電池の寿命を十分に延ばすことができる。また、スルホン化ポリスチレン樹脂は帯電防止材として用いられているように、導電性を有している。そのため、活物質層内の導電性を高め、活物質利用率を高めて、電池の容量を十分に高めることができる。

【0008】また、補強用短繊維をスルホン化ポリスチレン樹脂により形成すると活物質ペーストの流動性を高めることができる。そのため、活物質ペースト中の水分量を少なくしても活物質ペーストの集電体への充填性を高められる。また、このように水分量を少なくできることによっても、単位体積あたりの活物質充填量を高めると共に活物質強度を高められるので、電池容量及び電池寿命を更に向上できる利点がある。

【0009】本発明は、正極板及び負極板のどちらに適用しても効果を得ることができるが、スルホン化ポリスチレン樹脂は、正極板の電池反応に必要なプロトン(H⁺)を引き寄せるので、本発明を正極板に適用すると、放電容量を高める効果がより高くなる。

【0010】本発明を正極板に適用する場合、補強用短繊維の含有量は、ペースト式活物質層の主原料となる鉛粉に対して0.05～0.5重量%とするのが好ましい。0.05重量%を下回ると、活物質の脱落を十分に抑えることができない。また、導電性が低下するため、電池の放電容量を高めることができない。0.5重量%を上回ると活物質充填量が低くなり、電池の放電容量が低下する。また、補強用短繊維の分散に時間を要し、すり切り充填した場合、極板表面に補強用短繊維がけばだち、平滑な充填が得ることができない。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の実施例の正極板に用いる活物質ペーストを次のようにして製造した。まず、平均径10μm、平均長さ5mmのスルホン化ポリスチレン

樹脂からなる補強用短繊維を水に分散した分散液に鉛粉を加えて混練した。そして、活物質ペーストに対する水分量を11重量%としたものを実施例1とした。また、活物質ペーストに対する水分量を13重量%としたものを実施例11とした。また、活物質ペーストに対する水分量を11重量%とし、スルホン化ポリスチレン樹脂の代りに同寸法のポリプロピレンを補強用短繊維として用いたものを比較例1とした。また、活物質ペーストに対する水分量を13重量%とし、スルホン化ポリスチレン樹脂の代りに同寸法のポリプロピレンを補強用短繊維として用いたものを比較例11とした。また、活物質ペーストに対する水分量を11重量%とし、スルホン化ポリスチレン樹脂の代りに同寸法のガラス繊維を補強用短繊維として用いたものを比較例2とした。また、活物質ペーストに対する水分量を13重量%とし、スルホン化ポリスチレン樹脂の代りに同寸法のガラス繊維を補強用短繊維として用いたものを比較例12とした。次にこれらに希硫酸を加えてさらに混練して補強用短繊維及び水の量がそれぞれ異なる活物質ペーストを作成した。

【0012】次に上記各活物質ペーストにおいて、鉛粉に対する補強用短繊維の量が0.01~0.8重量%の範囲で異なるものをそれぞれ作り、各活物質ペーストに針を入れて、補強用短繊維及び水の量と針入度との関係を調べた。図1は、その測定結果を示している。本図において、斜線で示した領域(針入度9~15mm)は活物質ペーストを集電体に充填するのに可能な範囲である。本図より、各比較例の活物質ペーストでは、活物質ペーストに対する水分量が11重量%になると、活物質ペーストの充填範囲を外れるのに対して、スルホン化ポリスチレン樹脂からなる補強用短繊維を用いると、活物質ペーストに対する水分量が11重量%でも、活物質ペーストの充填が可能なのが分る。これより、スルホン化ポリスチレン樹脂からなる補強用短繊維を用いると、活物質ペースト中の水分量を減らして単位体積あたりの活物質充填量を増やせるのが分る。

【0013】次に本発明の実施例の正極板を次のようにして製造した。まず、活物質ペーストに対する水分量が12重量%で、その他は前述と同様にして補強用短繊維の量が異なる活物質ペーストを作成した。次に各活物質ペーストをPb-Ca-Sn系合金の格子体からなる厚み4mmの集電体に充填してから、35℃、98%RHの雰囲気下で3日間静置してペーストを熟成し、硬化した後に50℃、20%RH中に1日間乾燥して未化成正極板を作った。また、正極板と同様に補強用短繊維を添加した未化成負極板も作った。これらの未化成負極板は、活物質ペーストに鉛粉に対してリグニンからなる添加剤を加え、その他は未化成正極板と同様にして製造した。次に、比重1.050、液温40℃の希硫酸からなる化成液を充填した化成槽内に未化成正極板と未化成負極板とを交互に配置した。そして、40時間かけて通電

して正極板を理論課電量の250%の化成を行った。そして、化成後に正極板は流水中で30分間水洗した後、50℃で16時間乾燥した。また負極板は流水中で30分間水洗した後、80℃で16時間窒素ガス雰囲気中で乾燥した。

【0014】次に化成後の各正極板を50cmの高さから20回落下して集電体からの活物質脱落量を調べた。また、本試験においても、スルホン化ポリスチレン樹脂からなる補強用短繊維の代りにスルホン化ポリスチレン樹脂と同寸法のポリプロピレン(比較例1)、ガラス繊維(比較例2)をそれぞれ補強用短繊維として用い、補強用短繊維が鉛粉に対して0.05~0.5重量%の範囲でそれぞれ異なる比較例の正極板をそれぞれ作り、各正極板の結果も同様に調べた。図2はその測定結果を示している。本図より、補強用短繊維の量が多くなると集電体からの活物質の脱落をより抑えられるのが分る。また、比較例の各極板に対して本実施例の極板は、活物質の脱落を大きく抑えられるのが分る。これは、スルホン化ポリスチレン樹脂からなる補強用短繊維は、活物質ペーストを作成する際に、活物質ペースト中によく分散するためである。

【0015】次に上記のようにして作成した正極板4枚と負極板5枚とを組合わせて40Ahの密閉形鉛蓄電池を作成し、各電池の高率放電特性を調べた。即ち、各密閉形鉛蓄電池は正極板及び負極板の両方に同量の補強用短繊維が含有されていることになる。また、本試験においても、スルホン化ポリスチレン樹脂からなる補強用短繊維の代りにスルホン化ポリスチレン樹脂と同寸法のポリプロピレン(比較例1)、ガラス繊維(比較例2)をそれぞれ補強用短繊維として用い、補強用短繊維が鉛粉に対して0.05~0.5重量%の範囲でそれぞれ異なる比較例の正極板及び負極板を組み合わせた電池をそれぞれ作り、各電池の結果も同様に調べた。本試験(高率放電特性試験)は、周囲電圧25℃において10Aの放電電流で、終止電圧1.3Vに至るまで定電流で放電した後に、設定電圧2.45V、制限電流12Vで16時間定電圧充電する回復充電を行い、その後に前述と同様の放電を行った際の放電容量の比(鉛粉に対して0.01重量%を補強用短繊維を添加した本実施例の電池を100%とした場合の放電容量の比)を測定した。図3はその測定結果を示している。本図より比較例の各極板を用いた電池に対して本実施例の極板を用いた電池は、放電容量比を高く維持できるのが分る。また、補強用短繊維の含有量を鉛粉に対して0.05~0.5重量%とすると活物質利用率を高めて放電容量比を高く維持できるのが分る。補強用短繊維の含有量が0.05重量%を下回ると、導電性が低下するため、電池の放電容量を高めることができない。また、補強用短繊維の含有量が0.05重量%を下回る場合、図2に示すように、活物質の脱落も十分に抑えることができない。また、補強用短繊維

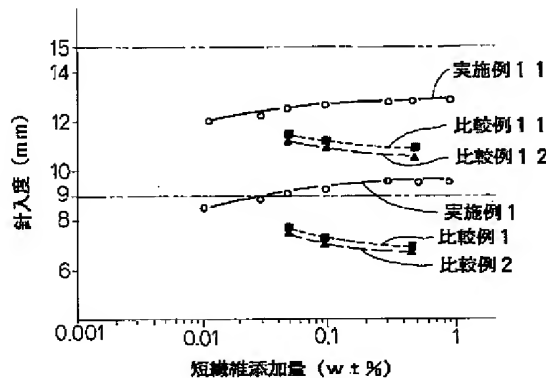
維の含有量が0.5重量%を上回ると活物質充填量が低くなり、電池の放電容量が低下する。また、補強用短繊維の分散に時間を要し、すり切り充填した場合、極板表面に短繊維がけばだち、平滑な充填が得ることができない。

【0016】

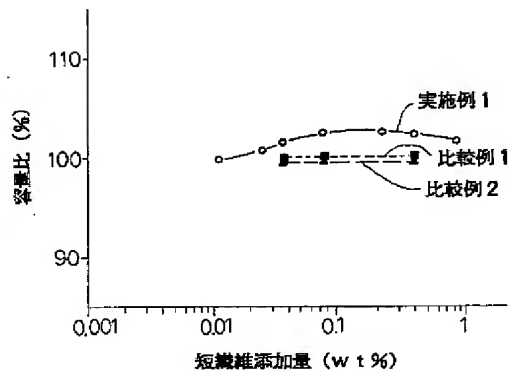
【発明の効果】本発明によれば、補強用短繊維をスルホン化ポリスチレン樹脂により形成するので、補強用短繊維を活物質ペースト中へ十分に分散させることができる。そのため、活物質の強度を高めて、電池の寿命を十分に延ばすことができる。また、スルホン化ポリスチレン樹脂は、導電性が高いため、活物質層内の導電性を高め、活物質利用率を高めて、電池の容量を十分に高めることができる。

【0017】また、補強用短繊維をスルホン化ポリスチ

【図1】



【図3】



レン樹脂により形成すると活物質ペーストの流動性を高めることができる。そのため、活物質ペースト中の水分量を少なくしても活物質ペーストの集電体への充填性を高められる。このように水分量を少なくできることによっても、単位体積あたりの活物質充填量を高めると共に活物質強度を高められるので、電池容量及び電池寿命を更に向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】試験に用いた活物質ペーストの補強用短繊維の量と針入度との関係を示す図である。

【図2】試験に用いた極板の補強用短繊維の量と集電体からの活物質脱落量との関係を示す図である。

【図3】試験に用いた電池の補強用短繊維の量と放電容量比との関係を示す図である。

【図2】

